## Гидратация портландцемента

## Основные минералы и компоненты портландцемента

- алит твердый раствор С<sub>3</sub>S с примесями MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- белит твердый раствор на основе С<sub>2</sub>S
- трехкальциевый алюминат C<sub>3</sub>A
- четырехкальциевый алюмоферрит С<sub>₄</sub>AF
- двуводный гипс CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O
- свободные CaO и MgO
- легко растворимые щелочи К<sub>2</sub>О и Na<sub>2</sub>O

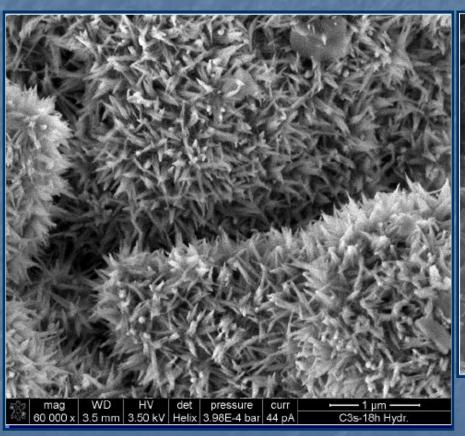
- 1 этап:  $3CaO \cdot SiO_2 + xH_2O \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$
- 2 этап:  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow (0,8-1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O + (1,5-2,2)Ca(OH)_2 + (x-y)H_2O$
- <u>3 этап:</u> (0,8-1,5)CaO·SiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O + (0-1,2) Ca(OH)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  (1,5-2,0)CaO·SiO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O

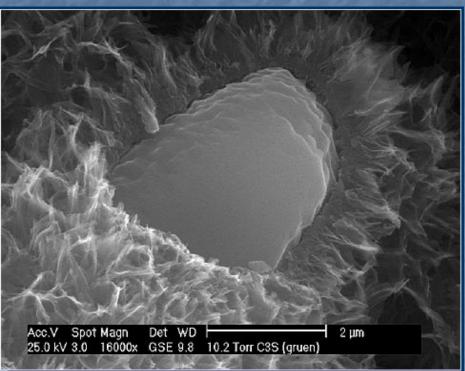
Плохо закристаллизованные ГСК в цементном камне:

$$(0.8 - 1.5)$$
CaO·SiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O - C-S-H(I)

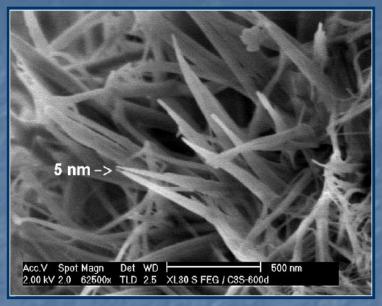
$$(1,5-2,0)$$
CaO·SiO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O - C-S-H(II)

#### Морфология ГСК

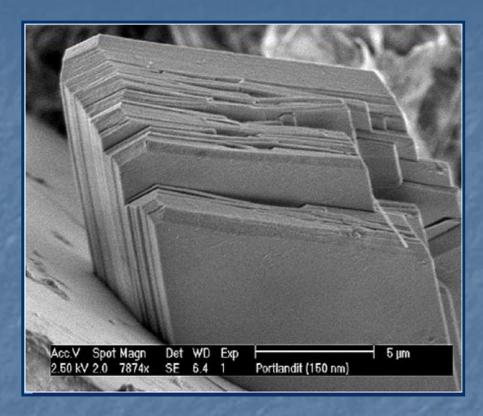




Размер кристаллов ГСК — менее 1-2 мкм;  $S_{yд.}$  кристаллов ГСК — 300-350 м $^2$ /г





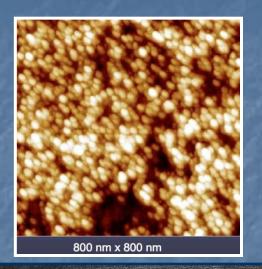


Размер кристаллов  $Ca(OH)_2 - 15 - 25$  мкм;

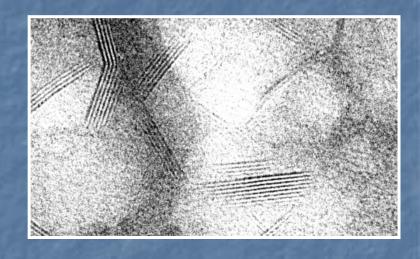
<u>Степень гидратации C<sub>3</sub>S:</u>

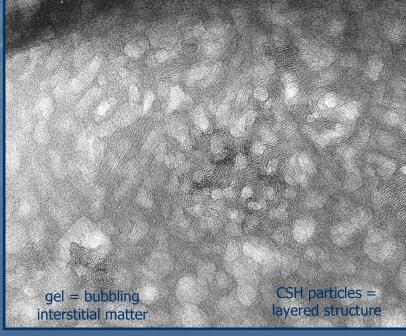
1 сутки — 25 — 35 % 28 суток — 75 — 85 %

# Гидратация $C_3S$ Структура геля ГСК

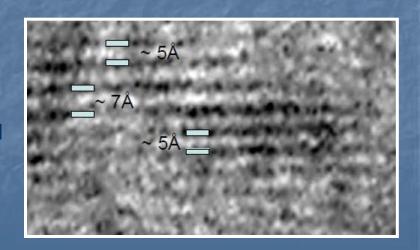


**ACM** 

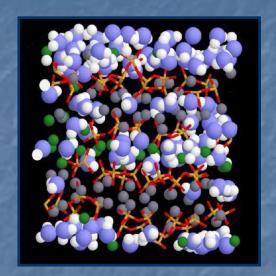


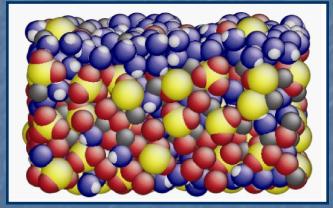


**HRTEM** 

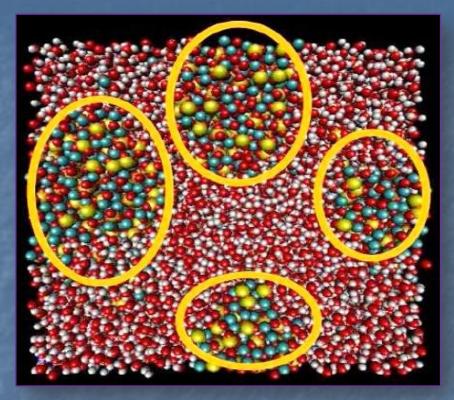


#### <u>Структура геля ГСК</u>



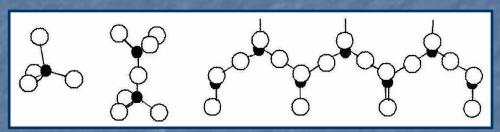






В малых объемах структура геля ГСК приближается к искаженной кристаллической или стеклообразной, на более дальних расстояниях она аморфна и включает пустоты, в которые могут обратимо входить молекулы воды

Хорошо закристаллизованные ГСК — образуются в гидротермальных условиях, различаются составом, структурой кремнекислородного аниона, формой и размером кристаллов):



Структура кремнекислородного аниона

- Ортосиликаты: афвиллит С<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, хондродит кристаллизуются в виде слоистых пластинок, кристаллов неопределенной формы
- <u>Диортосиликаты:</u> гидрат трехкальциевого силиката кристаллизуются в виде призм, волокон;
- <u>Полимерные:</u> тоберморит  $C_5S_6H_{5,5}$ , ксонотлит  $C_6S_6H$ , фошагит  $C_4S_3H$ , гиллебрандит  $C_2SH_2$  трускотит  $C_6S_{10}H_3$ , гиролит  $C_2S_3H_2$ , некоит  $C_3S_6H_5$  и окенит  $C_3S_6H_6$  кристаллизуются в виде мелких чешуек, волокон, слоистых пластинок,;

Изменение степени полимеризации кремнекислородного аниона в процессе твердения C<sub>3</sub>S



- 2CaO·SiO<sub>2</sub> + xH<sub>2</sub>O → (1,6 − 1,9)CaO·SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + (0,1 − 0,4)Ca(OH)<sub>2</sub>
- Структура и морфология ГСК аналогично С<sub>3</sub>S
- Степень гидратации C<sub>2</sub>S:

■ S<sub>уд.</sub> кристаллов ГСК — 200 — 250 м²/г

#### В отсутствие CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

- $3CaO \cdot Al_2O_3 + 22H_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O + 2Al(OH)_3 (C_4AH_{19})$
- $_{\bullet}$  3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 16H<sub>2</sub>O → 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O + 2Al(OH)<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>)
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$  (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>)
- 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 12H<sub>2</sub>O → CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O + 2Ca(OH)<sub>2</sub> (CAH<sub>10</sub>)

#### **В** присутствии CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O

3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) + 32H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O

 $(C_3AC\hat{s}_3H_{32})$  TFCAK

3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O +  $18H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O$   $(C_3AC\$H_{18}) M\GammaCAK$ 

#### Структура и морфология ГАК

- 4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 19H<sub>2</sub>O
- 4CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 13H<sub>2</sub>O
- $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$
- $\quad \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2$

#### AF<sub>m</sub>-фаза

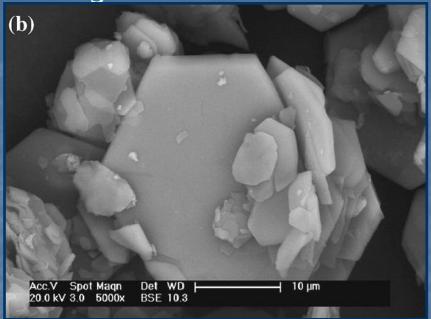
#### Общая формула:

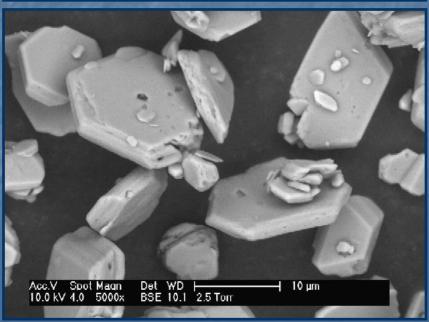
 $[Ca_2Al(OH)_6] \cdot X \cdot nH_2O$ 

X

 $X - OH^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Al(OH)_4^{-}$ ,  $Al(OH)_6^{3-}$ ,  $Cl^{-}$  и др.

Размер кристаллов ГАК -20 - 30 мкм;



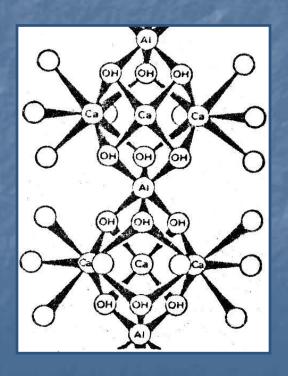


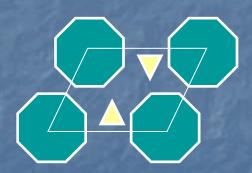
#### Структура и морфология ГАК

SCaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3CaSO<sub>4</sub> · 32H<sub>2</sub>O — AF<sub>t</sub>-фаз

#### Общая формула:

 $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ 







Размер кристаллов эттрингита — — 20 — 50 мкм;

— OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, Al(OH)₄⁻, Al(OH)₀³⁻, Cl⁻ и др.

#### Структура и морфология ГАК

3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O

#### Общая формула:

Ca<sub>3</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> – кубическая сингония

#### В цементе образуют гидрогранаты:

 $Ca_3 \cdot \overline{(Al,Fe)_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot H_2O_{6-2x}}$ 



Размер кристаллов гидрограната — — до 20 — 60 мкм

#### Последовательность образования ГАК

#### при гидратации С<sub>3</sub>А:

$$C_3A + H_2O \rightarrow C_4AH_{(13-19)} + C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6$$
  
1 этап 2 этап

#### <u>Степень гидратации С<sub>3</sub>А:</u>

$$C_3A + H_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow C_3AC\$_3H_{32} \rightarrow C_3AC\$H_{18}$$

#### Дополнительные реакции:

#### В присутствии СаСО,

- 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub> +  $11H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$
- 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3CaCO<sub>3</sub> + 32H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaCO<sub>3</sub>·32H<sub>2</sub>O (COMH.)

#### В присутствии CaCO<sub>3</sub> и Ca(OH)<sub>2</sub>:

3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,5CaCO<sub>3</sub> + 0,5Ca(OH)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O → → 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,5CaCO<sub>3</sub>·0,5Ca(OH)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O

#### **В присутствии CaCl**<sub>2</sub>:

- 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O + 12H<sub>2</sub>O → 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (COMH.)

## Гидратация C<sub>4</sub>AF

## <u>Непрерывные твердые растворы гидроалюмоферритов</u> кальция:

- $4CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot (13-19)H_2O$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 6H_2O$
- $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3CaSO_3 \cdot 32H_2O$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$

#### Гидроферритные фазы:

- 4CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 13H<sub>2</sub>O
- 3CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O
- 3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·18H<sub>2</sub>O
- Fe(OH)<sub>3</sub>

#### <u>Степень гидратации С<sub>4</sub>AF:</u>

### Гидратация вторичных фаз

#### CaO<sub>CB</sub>

■ CaO +  $H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$  – портландит

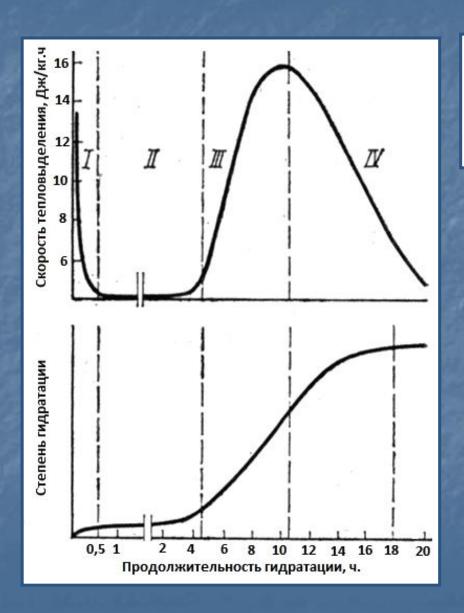
#### **MgO**

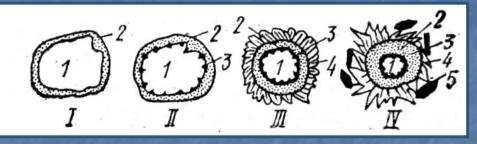
■ MgO +  $H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 - брусит$ 

#### $K_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$

•  $K_2$ Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>· $H_2$ O – сингенит

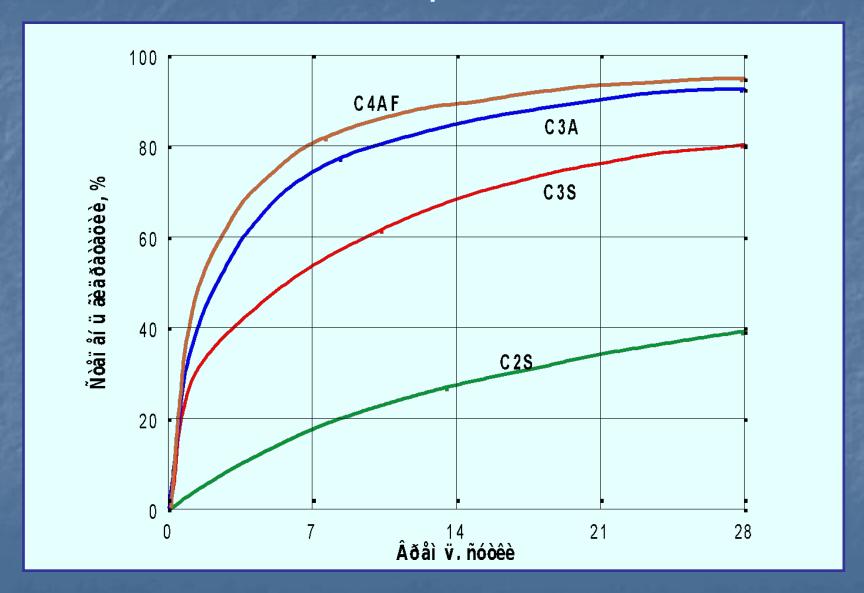
## Кинетика гидратации C<sub>3</sub>S



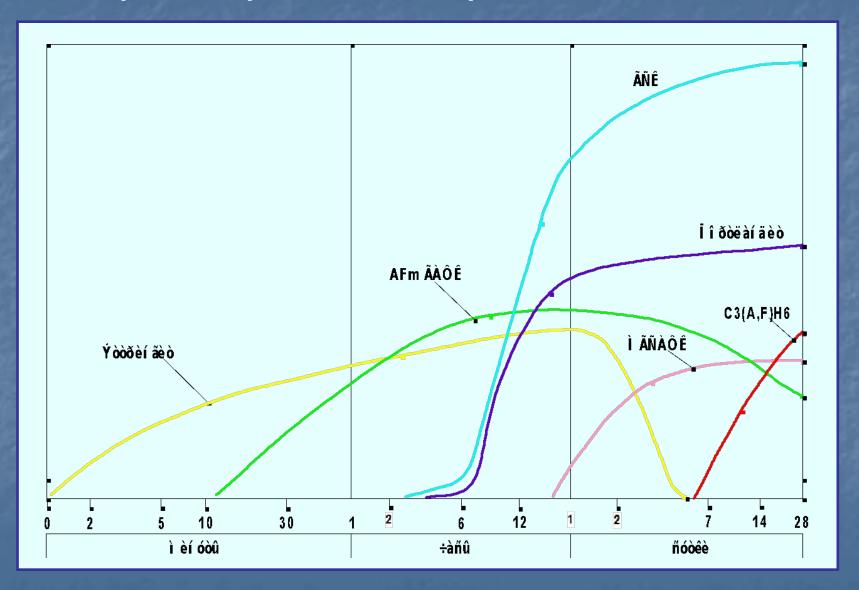


- I начальная быстрая реакция;
- II индукционный период;
- III период повторного ускорения реакции;
- IV период постепенного замедления реакции.

# Скорость гидратации клинкерных минералов



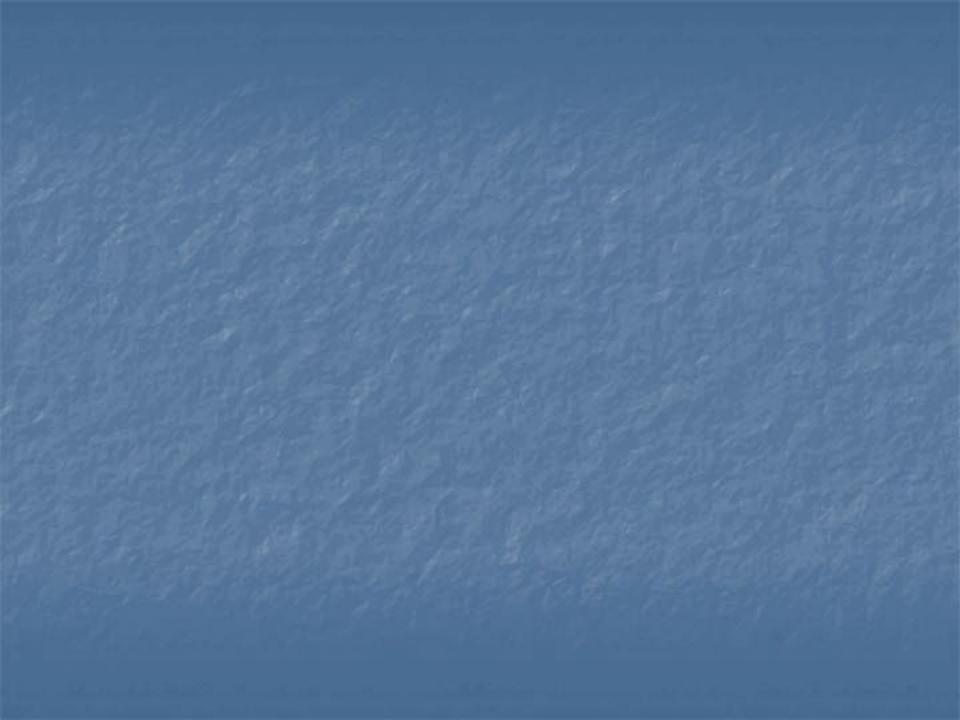
# Последовательность фазообразования при гидратации портландцемента



# Видеофильмы процессов гидратации минералов портландцементного клинкера

#### Обратить внимание:

- Гидросиликаты кальция образуются в виде тонкозернистой массы вблизи исходных частиц С<sub>3</sub>S
- Портландит (Ca(OH)<sub>2</sub>) кристаллизуется из раствора с образованием крупных табличатых или гексагональных кристаллов
- С течением времени происходит перекристаллизация ГСК с повышением их основности и растворением образовавшихся ранее кристаллов Ca(OH)<sub>2</sub>



## Гидратация С<sub>3</sub>А в отсутствии гипса

#### Обратить внимание:

- Первичные гексагональные частицы гидроалюминатов образуются на поверхности частиц С<sub>3</sub>А (в случае крупных частиц С<sub>3</sub>А более 50 60 мкм) или в объеме раствора (в случае мелких частиц С<sub>3</sub>А);
- Первичные гексагональные частицы гидроалюминатов кальция представляют собой твердый раствор С<sub>4</sub>АН<sub>13-19</sub> и С<sub>2</sub>АН<sub>8</sub>
- С течением времени гексагональные гидроалюминаты кальция переходят в кубический гидроалюминат кальция С<sub>3</sub>АН<sub>6</sub>. При повышении температуры скорость процесса перехода увеличивается

